

# 電極材に金と鉛を使用したボルタ型電池

著者	佐藤 正紀
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	29
ページ	125-132
発行年	2000-03-20
URL	<a href="http://doi.org/10.14983/00000522">http://doi.org/10.14983/00000522</a>



# 電極材に金と鉛を使用したボルタ型電池

Volta Cell Using Au and Pb

歯学部 佐藤 正 紀

Masanori SATO

The Nippon Dental University,  
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8159, JAPAN

(1999年11月26日 受理)

中高等教育の理科実験において、生徒が簡単に作成できる電池にボルタ型、ダニエル型の二種類がある。前者は二種類の金属と一つの溶液で回路が組めるので、最も短時間に製作できる。電池の原理は従来から高等学校の「化学」で扱われ、その教材としてボルタ電池（希硫酸水溶液中に銅と亜鉛を浸漬したもの）が伝統的に使われてきた<sup>1)</sup>。同電池の電極反応は、亜鉛板上で  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ 、銅板上で  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$  として扱われる。ボルタ型はその構造上金属や溶液の種類を変えた電池を比較的容易に作れることから、生徒実験の指導内容を広げることが可能である。溶液に浸漬した金属の自然電極電位は複雑な要素が多いが、その測定から極の表面状態、電極液の状態、極表面に起こる化学変化、腐食並びに防触作用等を考察することができる<sup>2)</sup>。しかし、生徒の行う実験や演示実験では、高度な装置、測定機器を使わずに行うことが多いので測定に限界がある。電極反応に与える最も身近な影響の一つに酸素があり、水溶液中の起電力は溶存酸素の除去と測定セル内への空気の流入を遮断し、測定しなければならない場合がある。このための操作や装置は学生実験を繁雑にする。大気圧の空気と平衡した空気飽和希薄食塩水溶液に銅と亜鉛を浸漬したボルタ型電池<sup>3)</sup>は、上記操作を必要としないため、極めて簡単で中高等学校の理科実験レベルの装置でできる。また、この電池は溶存酸素の下で得られる起電力（銅板上で  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 、亜鉛板上で  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ ）として電極反応への理解を深めるのに役立つこともできる。

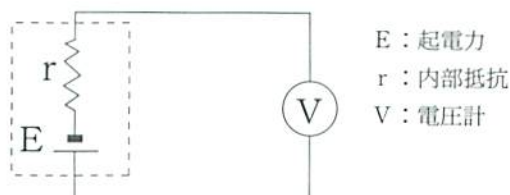
エネルギー源としての化学電池の特性には、起電力と同時に放電も重要な要素に含まれる。ここで紹介する実験は、比較的簡単な器具および計測器で行えるもので、金と鉛を電極（酸素センサーの電極に使われている）にした水溶液（溶存酸素のもと）からなるボルタ型電池である。上記金-鉛電極を、大気圧の空気と平衡状態にある種々の電解質溶液のもとで電池（鉛上で  $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ 、金板上で  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ）を構成し、それぞれの回路で観測される出力（電流、電圧）から、電解質の種類の違いが電池の起電力や液抵抗（内部抵抗  $dV/dI$ ）に、どのような差として示されるかを調べる。

## 実 験

試薬 硫酸、シュウ酸、酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウムおよびアスルコルビン酸等は市販品をそのまま使用し、それぞれ 0.25 mol/l に調整した。

器具 金-鉛電極（金：19.6 mm<sup>2</sup>，鉛：560 mm<sup>2</sup>），ボルタ型セル（100 ml ビーカー），電圧計（横河デジタルマルチメーター 7533-05），電流計（横河マイクロ電流計 2011），抵抗（可変抵抗器 0～100 kΩ）

測定方法 本電池の回路図を示す。

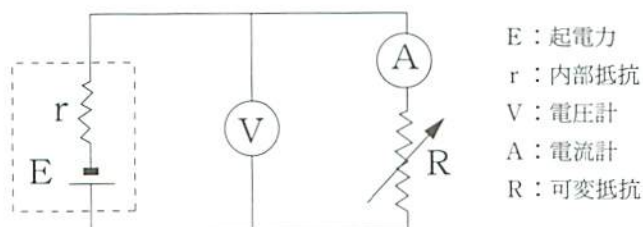


E は二つの電極間で生ずる起電力，r は電極間の液抵抗（電池の内部抵抗）である。ここでは E と r の組み合わせを電池（被測定系）と考える。起電力を測る電圧計は本来無限大の抵抗を持った測定器で、電流は全く流れない状態で測定すべきである。しかし、本実験に使用した電圧計は、わずかではあるが電流が流れる。電圧計の内部抵抗を  $R_x$  とし、流れる電流を I とすると  $IR_x (=E_x)$  になり、これが電圧計の表示になる。これらの直列回路には

$$E = I \times r + I \times R_x$$

$$E_x = I \times R_x = (R_x / (r + R_x)) E$$

の関係がある。 $E_x$ をできるだけ  $E$  に近づけ、正確に測定しようとするためには、 $r < R_x$  なくてはならない。本実験に使用した電圧計の  $R_x$  は  $1000\text{ M}\Omega$  である。従って、先の条件を満たすものと考えられる。また、本電圧計と並列に可変抵抗  $R$  と電流計 (内部抵抗  $R_A$ ) を直列にしたものを接続した場合、電圧計に流れる電流  $I'$  は電池内に流れる電流を  $I$  とすると



$$I' = I (R + R_A) / (R + R_A + R_x)$$

である。ここで  $R_x \gg R + R_A$  になり、 $I'$  は可変抵抗および電流計に流れる電流に対して無視できる。 $R_A$  は  $8\text{ K}\Omega$  である。

金-鉛電極を電解質溶液に浸漬し、開回路電圧 (電池の起電力  $E$ ) を測定する。次に  $100\text{ K}\Omega$  に設定した可変抵抗と電流計を電極間に直列に接続し、抵抗を  $100\text{ K}\Omega$  から  $90, 80, \dots, 5\text{ K}\Omega$  へと連続的に変化させ、各抵抗値で得られる電流および電圧値を測定した後、同回路の抵抗値を逆方向に  $5\text{ K}\Omega$  から  $100\text{ K}\Omega$  へと増加して得られる電流および電圧値を測定する。次に再び開回路電圧を測定する。各抵抗値の電流および電圧値として、抵抗値の減少方向と増加方向で示した値の平均値をとる。開回路電圧も開始時と終了時に観測された値の平均値をとる。

### 結果と考察

図1～図9は、金-鉛電極と種々の電解質溶液で構成した各電池を電源として、上記回路 (抵抗値  $100\text{ K}\Omega \sim 5\text{ K}\Omega$ ) で観測された電流値  $I$  と電圧値  $V$  を、それぞれ横軸および縦軸に表した曲線である。この曲線は  $V = E - Ir$  ( $E = \text{一定}$ ) を表し、曲線のこう配 ( $-\Delta V / \Delta I$ ) は  $r$  になる。各電解質で観測された開回路電圧は表1に示した。

図1は硫酸水溶液の  $I$ - $V$  曲線である。初期電流 ( $100\text{ K}\Omega$ ) は約  $4\text{ }\mu\text{A}$  で、電流の増加にともなう電池の内部抵抗 ( $-\Delta V / \Delta I = r$ ) は  $6\text{ }\mu\text{A}$  付近まで一定である。また、 $r$  は一部の電流区間で増加するが、電流が  $10\text{ }\mu\text{A}$  を越える領域で再び小さくなる。本電解質は溶出した

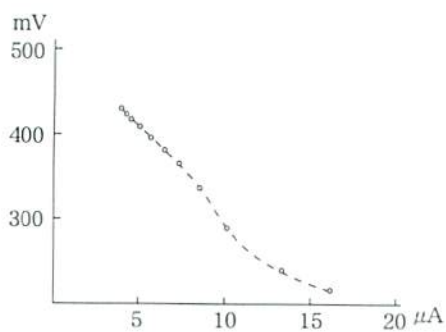


図1 硫酸

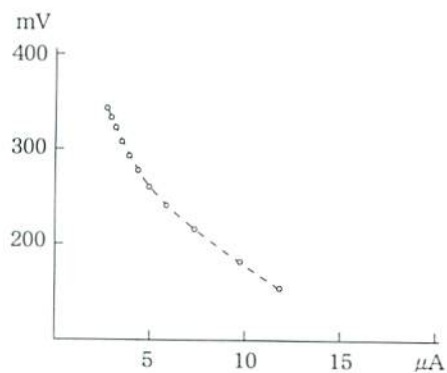


図4 酢酸ナトリウム

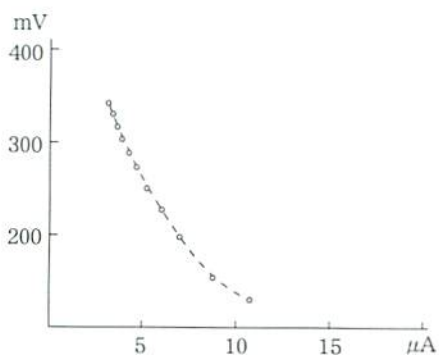


図2 シュウ酸

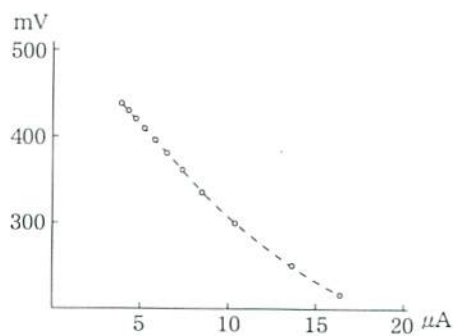


図5 炭酸水素ナトリウム

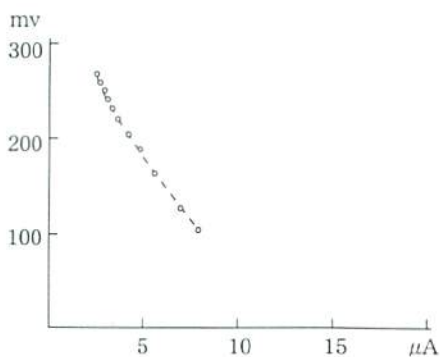


図3 酢酸

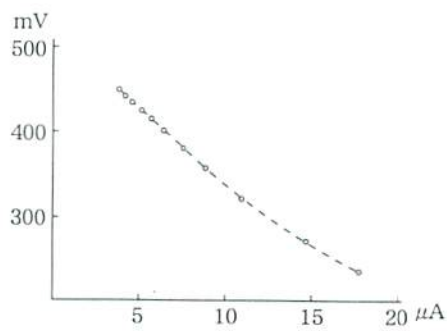


図6 炭酸ナトリウム

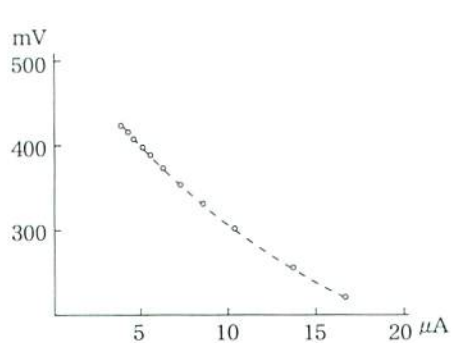


図 7 水酸化ナトリウム

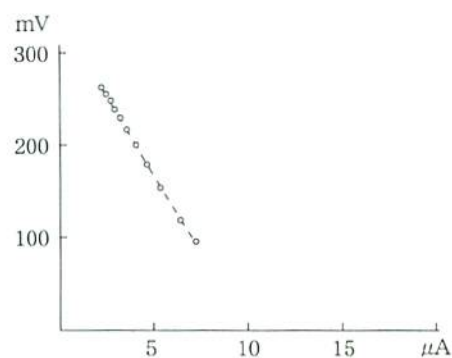


図 9 アスコルビン酸

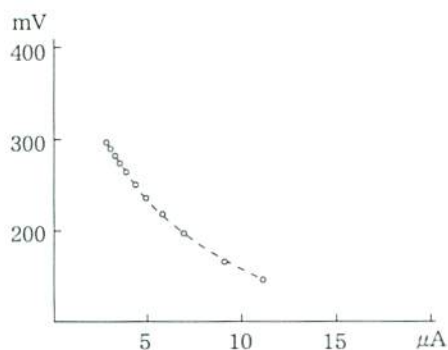


図 8 塩化ナトリウム

電解質	開回路電圧 (mV)	電解質	開回路電圧 (mV)
硫酸	548	炭酸ナトリウム	515
シュウ酸	495	水酸化ナトリウム	506
酢酸	383	塩化ナトリウム	380
酢酸ナトリウム	465	アスコルビン酸	353
炭酸水素ナトリウム	545		

表 1



$\text{Pb}^{2+}$ と反応し、生成した  $\text{PbSO}_4$  はアノード表面を覆う。 $\text{PbSO}_4$  は溶解度積  $1.0 \times 10^{-8}$  の難溶性塩で、その標準生成自由エネルギーは  $-813 \text{ KJmol}^{-1}$  の安定な物質であるが、 $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$  の反応はやや緩慢である。そのため、本電池は放電開始後、アノードから溶出した  $\text{Pb}^{2+}$  は、ある反応時間を経て  $\text{PbSO}_4$  を生成するものと考えられる。本曲線の低電流域の直線部分を、零電流（無限大抵抗）値に外挿した電圧と開回路電圧との差が大きい点や、同曲線に変曲点の存在する点は、上記現象によるものと考えられる。

図2はシュウ酸水溶液のI-V曲線である。本曲線の  $-\Delta V / \Delta I$  は  $4 \mu\text{A} \sim 5 \mu\text{A}$  ( $100 \text{ K}\Omega \sim 50 \text{ K}\Omega$ ) でほぼ一定値を示し、その後電流の増加とともに徐々に小さくなるのがわかる。また、電圧が電流域  $4 \mu\text{A} \sim 5 \mu\text{A}$  で観測される直線の変化を、電流値零に外挿した電圧は開回路電圧とほぼ一致する。すなわち、低電流域は内部抵抗一定の電池とみなせる。

図3は酢酸水溶液のI-V曲線である。本溶液は、電極から溶出した鉛が  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  として溶液中に存在できるが、弱電解質溶液のため導電性は低い。本電池は開回路電圧が低く、従って、回路に流れる電流も小さい。全電流域で観測された  $r$  は、上記二種類の電解質と比較し大きい値を示した。

図4は酢酸ナトリウム水溶液のI-V曲線である。本電解質は酢酸塩ではあるが、その水溶液は弱塩基性を呈するため溶出した  $\text{Pb}^{2+}$  は、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$  になり電極面を覆うものと考えられる。低電流域の  $r$  は前図(酢酸)と同程度であるが、電流の増加にともなう  $r$  の減少は大きい。

図5は炭酸水素ナトリウム水溶液のI-V曲線である。本電解質は弱塩基性溶液として作用するが、溶出した  $\text{Pb}^{2+}$  は  $\text{PbCO}_3$  (溶解度積  $3.3 \times 10^{-14}$ ) になる。本曲線が、直線を示す電流域は  $4 \mu\text{A} \sim 8 \mu\text{A}$  である。同直線部分を電流値零へ外挿した電圧は開回路電圧とほぼ一致することから、この間も  $r$  は一定と見なすことができる。電流が  $8 \mu\text{A}$  を越える領域から、幾分  $r$  の減少が認められる。

図6は炭酸ナトリウム水溶液のI-V曲線である。本電池は、溶液のpHは図5の場合よりやや大きいですが、同じ電極反応機構に基づくものと見なすことができる。本曲線は図5と比較し、やや小さい  $r$  になるとともに、同値は高電流域まで一定になることが示された。

図7は水酸化ナトリウム水溶液のI-V曲線である。低電流域と高電流域で観測された  $r$  の差が小さい。すなわち全電流域にわたりI-V曲線は直線的变化を示す。本電池はNaOHを電解質とするため、アノードは  $\text{Pb}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$  の反応を生ずる。その結果、電極材は溶液中に溶出し、電極表面は金属鉛面を形成しやすいが、電極材の消耗をとまなうものと考えられる。

図8は塩化ナトリウム水溶液のI-V曲線である。本溶液はアノード面に  $\text{PbCl}_2$  (溶解度

積  $2.4 \times 10^{-4}$ ) を生成するが、同物質の溶解度積は難溶性物質としては比較的大きい。r が一定値を示すのは狭い範囲の低電流域のみで、電流の増加にともなう r の減少が大きいことがわかる。

図 9 はアスコルビン酸水溶液の I-V 曲線である。本電解質は還元性を有する弱電解質である。この性質を本実験の鉛電極面の清浄化に利用した。観測した全電流値 ( $2 \mu\text{A} \sim 7.5 \mu\text{A}$ ) の r は、ほぼ一定値を示すとともに、低電流域の同値は本実験で扱った有機酸の中で最も小さい値を示した。

以上、電圧を電流で微分した微分係数 ( $dV/dI$ ) は抵抗として定義される。上記電池の出力を I-V 曲線で表示する方法は、電流の微小変化  $\Delta I$  に対する電圧の変化量  $\Delta V$  を、出力電流に依存する曲線のこう配 ( $\Delta V/\Delta I$ ) として、連続的に読み取ることができる。そして、 $-\Delta V/\Delta I$  の値は、放電とともに電池内で生ずる種々の反応に基づく内部抵抗(直接測定器で測定できない)として扱うことができる。なお、本実験で観測された  $-\Delta V/\Delta I = r$  は  $100 \text{ K}\Omega$  以下である。従って、先の r と  $R_x$  の関係は  $r \leq R_x$  と見なすことができる。

一般に、電池の内部抵抗の一つに、放電により生ずる濃度分極があり、この現象は電流の増大とともに大きくなるとされている。本実験で観測された各電解質溶液の I-V 曲線から、濃度分極を生じていると考えられる高電流域の r は小さくなる傾向を示し、本出力測定領域における濃度分極効果は低いことがわかる。

溶出した  $\text{Pb}^{2+}$  が本実験にもちいた溶液中の電解質イオンと反応し、難溶性物質を生成す

生成物	標準生成自由エネルギー ( $\text{KJmol}^{-1}$ )	溶解度 ( $\text{mol}^{-1}$ ) $20^\circ\text{C}$
$\text{PbSO}_4$	-813	$1.1 \times 10^{-4}$
$\text{PbC}_2\text{O}_4$	-750	$5.8 \times 10^{-6}$
$\text{PbCO}_3$	-625	$1.8 \times 10^{-7}$
$\text{PbCl}_2$	-314	$3.9 \times 10^{-2}$

表 2<sup>(4)</sup>

る場合の、生成物の標準生成自由エネルギーおよび溶解度を表 2 に示す。

本電池にもちいた各電解質のもとで観測された開回路電圧は、溶出した  $\text{Pb}^{2+}$  が電解質の種類によって可溶性物質になる場合と難溶性物質になる場合とを比較し、後者の場合に大きい値を示す傾向が認められた。また、開回路電圧の大きさは、生成する難溶性物質の標準生成自由エネルギーの値に、おおむね準じているものと推測される。



## 謝 辞

本研究を行うに当り適切なるご指導を賜りました薩摩林貞美教授および傘孝之助教授に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 坪村宏, 菅隆幸「高等学校新選化学」新興出版社啓林館 p128-132(1985)
- 2) 武井武, 「実験電気化学」丸善 p167(1961)
- 3) 化学と教育 **40**, 4, 222(1992)
- 4) 化学便覧, 日本化学会編 丸善II-305(1984)